

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日                      2002年 8月 9日  
Date of Application:

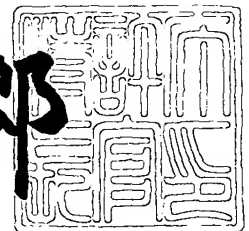
出願番号                      特願2002-232689  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [JP 2002-232689]

出願人                      宇部興産株式会社  
Applicant(s):

2003年 7月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号    出証特2003-3054321



【書類名】 特許願

【整理番号】 SHPTY02006

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C04B 35/80  
D01F 9/10

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式  
会社宇部研究所内

【氏名】 梶井 紳二

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式  
会社宇部研究所内

【氏名】 松永 賢二

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式  
会社宇部研究所内

【氏名】 布上 俊彦

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式  
会社宇部研究所内

【氏名】 佐藤 光彦

【特許出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012254

【納付金額】 21,000円



【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高耐熱性無機繊維結合セラミックスの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (i) 下記(a)及び／又は(b)からなる無機繊維と、

(a) Si、M、C及びOからなる非晶質物質(MはTi又はZrを示す)、

(b) ①  $\beta$ -SiC、MC及びCの結晶質微粒子と、② SiO<sub>2</sub>及びMO<sub>2</sub>の非晶質物質との集合体、

(ii) 前記無機繊維の間隙を充填する、下記(c)及び／又は(d)からなり、場合により(e)が分散した無機物質と、

(c) Si及びO、場合によりMからなる非晶質物質、

(d) 結晶質のSiO<sub>2</sub>及びMO<sub>2</sub>からなる結晶質物質、

(e) 100nm以下の粒径のMCからなる結晶質微粒子無機物質、

(iii) 上記無機繊維の表面に形成された、Cを主成分とする、場合により100nm以下の粒径のMCからなる結晶質粒子が分散した、1から100nmの境界層、から構成されてなる無機繊維結合セラミックスの製造方法であって、

(B) 内面層と表面層とからなる無機繊維であって、内面層が、

(a) Si、M、C及びOからなる非晶質物質(MはTi又はZrを示す。)、

(b)  $\beta$ -SiC、MC及びCの結晶質超微粒子と、SiO<sub>2</sub>及びMO<sub>2</sub>の非晶質物質との集合体、又は

(c) 上記(a)の非晶質物質と上記(b)の集合体との混合物を含有する無機質物質で構成され、表面層が

(d) Si及びO、場合によりMからなる非晶質物質、

(e) 結晶質のSiO<sub>2</sub>及び／又はMO<sub>2</sub>からなる結晶質物質、又は

(f) 上記(d)の非晶質物質と上記(e)の結晶質物質との混合物を含有する無機質物質で構成され、かつ、表面層の厚さT(単位  $\mu$ m)が $T=aD$ (ここで、aは0.023~0.053の範囲内の数値であり、Dは無機繊維の直径(単位  $\mu$ m)である。)を満足する無機繊維の積層物を、

所定形状に成形加工したカーボンコアの周囲に配置した予備成形体を作製し、カーボンダイスにセットした後、その予備成形体をカーボン粉末で覆って、不活

性ガス雰囲気中、1500～2000℃の範囲の温度で100～1000kg/cm<sup>2</sup>の加圧下でホットプレス処理することによって、予備成形体に擬似等方的な圧力を負荷すること  
を特徴とする無機繊維結合セラミックスの製造方法。

【請求項2】 (C) 主としてSiCの焼結構造からなる無機繊維であって、0.01～1重量%のO、及び2A族、3A族及び3B族の金属原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を含有する無機繊維が最密充填に極めて近い構造に結合し、繊維間には1～100nmのCを主成分とする境界層が形成されている無機繊維結合セラミックスの製造方法であって、

(D) (a)ケイ素原子に対する炭素原子の割合がモル比で1.5以上であるポリシラン或いはその加熱反応物に、2A族、3A族及び3B族の金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素含有有機ケイ素重合体を調製する第1工程、(b)金属元素含有有機ケイ素重合体を熔融紡糸して紡糸繊維を得る第2工程、(c)紡糸繊維を酸素含有雰囲気中50～170℃で加熱して不融化繊維を調製する第3工程によって得られる不融化繊維の積層物、又は、(d)前記不融化繊維を不活性ガス中で無機化する第4行程によって得られる無機化繊維の積層物を、

所定形状に成形加工したカーボンコアの周囲に配置した予備成形体を作製し、カーボンダイスにセットした後、その予備成形体をカーボン粉末で覆って、真空、不活性ガス、還元ガス及び炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる雰囲気中で、1700～2200℃の範囲の温度で100～1000kg/cm<sup>2</sup>の加圧下でホットプレス処理することによって、予備成形体に擬似等方的な圧力を負荷することを特徴とする無機繊維結合セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、1200℃以上という極めて高い耐熱性を必要とする部位で使用可能な高耐熱性無機繊維結合セラミックスの製造方法に関する。特に、高い表面平滑性と緻密性を有し、かつ高い破壊抵抗を要求される高温部材、たとえば、発電用、又は航空機用ガスタービンの高温部材などに適用出来る。

【0002】

### 【従来の技術】

繊維結合型セラミックスは、単体セラミックスに比して非常に韌性が高く信頼性の高い材料である。また、化学蒸着気相法（CVD法）、化学浸透気相法（CVI法）、又はポリマー含浸法（PIP法）などにより製造されたカーボン繊維強化カーボン基複合材料（以下、C/C複合材料と記載する）と比べると、非常に緻密であり表面平滑性に優れている。したがって、繊維結合型セラミックスは、高耐熱性、高韌性、かつ緻密な高温材料である。しかし、これまで繊維結合型セラミックスの複雑形状部材を作製する場合には、バルク材を機械加工していた。そのため、部材形状によっては、加工による削りしろが非常に多く、経済的でなかった。そこで、部材形状に近い形に一次成型する技術の確立が望まれている。

### 【0003】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、耐熱性及び平滑性に優れ、高い破壊韌性を有した高耐熱性無機繊維結合型セラミックスを部材形状に近い形で一次成型する方法を提供することであり、加工による削りしろを削減し、製造コストを削減することができる。したがって、たとえば、発電用、又は航空機用ガスタービンなどの高温部材を比較的 low コストで供給することが出来るようになる。

### 【0004】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、

- (A) (i) 下記(a)及び／又は(b)からなる無機繊維と、
  - (a) Si、M、C及びOからなる非晶質物質(MはTi又はZrを示す)、
  - (b) ① $\beta$ -SiC、MC及びCの結晶質微粒子と、②SiO<sub>2</sub>及びMO<sub>2</sub>の非晶質物質との集合体、
- (ii) 前記無機繊維の間隙を充填する、下記(c)及び／又は(d)からなり、場合により(e)が分散した無機物質と、
  - (c) Si及びO、場合によりMからなる非晶質物質、
  - (d) 結晶質のSiO<sub>2</sub>及びMO<sub>2</sub>からなる結晶質物質、
  - (e) 100nm以下の粒径のMCからなる結晶質微粒子無機物質、

(iii) 上記無機繊維の表面に形成された、Cを主成分とする、場合により100nm以下の粒径のMCからなる結晶質粒子が分散した、1から100nmの境界層、から構成されてなる無機繊維結合セラミックスの製造方法であって、

(B) 内面層と表面層とからなる無機繊維であって、内面層が、

(a) Si、M、C及びOからなる非晶質物質(MはTi又はZrを示す。)、

(b)  $\beta$ -SiC、MC及びCの結晶質超微粒子と、SiO<sub>2</sub>及びMO<sub>2</sub>の非晶質物質との集合体、又は

(c) 上記(a)の非晶質物質と上記(b)の集合体との混合物を含有する無機質物質で構成され、表面層が

(d) Si及びO、場合によりMからなる非晶質物質、

(e) 結晶質のSiO<sub>2</sub>及び／又はMO<sub>2</sub>からなる結晶質物質、又は

(f) 上記(d)の非晶質物質と上記(e)の結晶質物質との混合物を含有する無機質物質で構成され、かつ、表面層の厚さT(単位 $\mu$ m)が $T=aD$ (ここで、aは0.023~0.053の範囲内の数値であり、Dは無機繊維の直径(単位 $\mu$ m)である。)を満足する無機繊維の積層物を、

所定形状に成形加工したカーボンコアの周囲に配置した予備成形体を作製し、カーボンダイスにセットした後、その予備成形体をカーボン粉末で覆って、不活性ガス雰囲気中、1500~2000℃の範囲の温度で100~1000kg/cm<sup>2</sup>の加圧下でホットプレス処理することによって、予備成形体に擬似等方的な圧力を負荷することの特徴とする無機繊維結合セラミックスの製造方法が提供される。

#### 【0005】

さらに、本発明によれば、

(C) 主としてSiCの焼結構造からなる無機繊維であって、0.01~1重量%のO、及び2A族、3A族及び3B族の金属原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を含有する無機繊維が最密充填に極めて近い構造に結合し、繊維間には1~100nmのCを主成分とする境界層が形成されてなる無機繊維結合セラミックスの製造方法であって、

(D) (a) ケイ素原子に対する炭素原子の割合がモル比で1.5以上であるポリシラン或いはその加熱反応物に、2A族、3A族及び3B族の金属元素からなる群から選ば

れる少なくとも1種の金属元素含有有機ケイ素重合体を調製する第1工程、(b)金属元素含有有機ケイ素重合体を熔融紡糸して紡糸繊維を得る第2工程、(c)紡糸繊維を酸素含有雰囲気中50～170℃で加熱して不融化繊維を調製する第3工程によって得られる不融化繊維の積層物、又は、(d)前記不融化繊維を不活性ガス中で無機化する第4行程によって得られる無機化繊維の積層物を、  
所定形状に成形加工したカーボンコアの周囲に配置した予備成形体を作製し、カーボンダイスにセットした後、その予備成形体をカーボン粉末で覆って、真空、不活性ガス、還元ガス及び炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる雰囲気中で、1700～2200℃の範囲の温度で100～1000kg/cm<sup>2</sup>の加圧下でホットプレス処理することによって、予備成形体に擬似等方的な圧力を負荷することを特徴とする無機繊維結合セラミックスの製造方法が提供される。

#### 【0006】

本発明では、2種類の無機繊維結合セラミックスの製造方法を提案している。

まず、請求項1の無機繊維結合セラミックスの製造方法について説明する。

#### 【0007】

無機繊維結合型セラミックス(A)は、

(i)下記(a)及び／又は(b)からなる無機繊維と、

(a)Si、M、C及びOからなる非晶質物質(MはTi又はZrを示す)、

(b)① $\beta$ -SiC、MC及びCの結晶質微粒子と、②SiO<sub>2</sub>及びMO<sub>2</sub>の非晶質物質との集合体、

(ii)前記無機繊維の間隙を充填する、下記(c)及び／又は(d)からなり、場合により(e)が分散した無機物質と、

(c)Si及びO、場合によりMからなる非晶質物質、

(d)結晶質のSiO<sub>2</sub>及びMO<sub>2</sub>からなる結晶質物質、

(e)100nm以下の粒径のMCからなる結晶質微粒子無機物質、

(iii)上記無機繊維の表面に形成された、Cを主成分とする、場合により100nm以下の粒径のMCからなる結晶質粒子が分散した、1から100nmの境界層、から構成されている。

#### 【0008】



無機繊維(i)は、(a)Si、M、C及びOからなる非晶質物質、及び／又は(b)① $\beta$ -SiC、MC及びCの結晶質微粒子と、②SiO<sub>2</sub>及びMO<sub>2</sub>の非晶質物質との集合体、から構成される。結晶質微粒子における $\beta$ -SiCとMCとはそれらの固溶体として存在することもでき、またMCは炭素欠損状態であるMC<sub>1-x</sub>(xは0以上で1未満の数である。)として存在することもできる。無機繊維を構成する各元素の割合は、通常、Si:30～60重量%、M:0.5～35重量%、好ましくは1～10重量%、C:25～40重量%、O:0.01～30重量%である。無機繊維の相当直径は一般に5～20 $\mu$ mである。

#### 【0009】

無機繊維結合セラミックス(A)を構成する無機繊維(i)は、80体積%以上、好ましくは85～91体積%存在する。それぞれの無機繊維の表面には、非晶質及び結晶質の炭素が、1～100nmの範囲、好ましくは10～50nmの厚さで境界層として非整合的に層状に生成している。また、場合により境界層には、100nm以下の粒径のMCからなる結晶質粒子が分散している。そして、この無機繊維の間隙を充填するように緻密に、(c)Si及びO、場合によりMからなる非晶質物質、及び／又は(d)結晶質のSiO<sub>2</sub>及びMO<sub>2</sub>からなる結晶質物質が存在している。また、場合により、無機物質には(e)100nm以下の粒径のMCからなる結晶質微粒子無機物質が分散している。

即ち、無機繊維同士の境界、及び無機物質と無機繊維の境界に非晶質及び／又は結晶質の炭素が非整合に層状に存在している。無機繊維結合型セラミックス(A)は、上記に示した構造を反映して、破壊靱性に優れ、かつ緻密であり、1500℃における強度は室温強度の80%以上の極めて高い力学的特性を維持している。

#### 【0010】

この無機繊維結合セラミックス(A)は、  
(B)内面層と表面層とからなる無機繊維であって、内面層が、  
(a)Si、M、C及びOからなる非晶質物質(MはTi又はZrを示す。)、  
(b) $\beta$ -SiC、MC及びCの結晶質超微粒子と、SiO<sub>2</sub>及びMO<sub>2</sub>の非晶質物質との集合体、又は  
(c)上記(a)の非晶質物質と上記(b)の集合体との混合物を含有する無機物質で

構成され、表面層が

(d)Si及びO、場合によりMからなる非晶質物質、

(e)結晶質のSiO<sub>2</sub>及び／又はMO<sub>2</sub>からなる結晶質物質、又は

(f)上記(d)の非晶質物質と上記(e)の結晶質物質との混合物を含有する無機質物質で構成され、かつ、表面層の厚さT(単位 $\mu\text{m}$ )が $T=aD$ (ここで、aは0.023～0.053の範囲内の数値であり、Dは無機繊維の直径(単位 $\mu\text{m}$ )である。)を満足する無機繊維の積層物を、

所定形状に成形加工したカーボンコアの周囲に配置した予備成形体を作製し、カーボンダイスにセットした後、その予備成形体をカーボン粉末で覆って、不活性ガス雰囲気中、1500～2000℃の範囲の温度で100～1000kg/cm<sup>2</sup>の加圧下でホットプレス処理することによって、予備成形体に擬似等方的な圧力を負荷することにより製造できる。

#### 【0011】

上記積層物(B)は以下の手順で製造される。

本発明の原料として使用される無機繊維は、例えば特開昭62-289641号公報に記載の方法に従って、無機繊維を酸化性雰囲気下に500～1600℃の範囲の温度で加熱することによって調製することができる。この無機質繊維(M:Ti)は宇部興産株式会社からチラノ繊維(登録商標)として市販されている。無機繊維の形態については特別に制限はなく、連続繊維、連続繊維を切断したチョップ状短繊維、或いは連続繊維を一方向に引き揃えたシート状物又は織物であることができる。

#### 【0012】

上記の繊維を空気、純酸素、オゾン、水蒸気、炭酸ガスなどの酸化性雰囲気中で加熱処理することによって無機繊維の表面層が形成される。無機繊維の表面層の厚さT( $\mu\text{m}$ )が、 $T=aD$ (ここで、aは0.023～0.053の範囲内の数値であり、Dは無機質繊維の直径(単位 $\mu\text{m}$ )である。)を満足するように、加熱処理条件を選択することが必要である。表面層の厚さを上記範囲に厳密に制御することにより、気孔率が2%以下の極めて緻密な無機繊維結合セラミックスを調製することが可能になる。

#### 【0013】

上記加熱処理により、内面層と表面層とからなる無機繊維であって、内面層が

- (a) Si、M、C及びOからなる非晶質物質(MはTi又はZrを示す。)、
- (b)  $\beta$ -SiC、MC及びCの結晶質超微粒子と、SiO<sub>2</sub>及びMO<sub>2</sub>の非晶質物質との集合体、又は
- (c) 上記(a)の非晶質物質と上記(b)の集合体との混合物を含有する無機質物質で構成され、表面層が
- (d) Si及びO、場合によりMからなる非晶質物質、
- (e) 結晶質のSiO<sub>2</sub>及び／又はMO<sub>2</sub>からなる結晶質物質、又は
- (f) 上記(d)の非晶質物質と上記(e)の結晶質物質との混合物を含有する無機質物質で構成され、かつ、表面層の厚さT(単位 $\mu$ m)が $T=aD$ (ここで、aは0.023~0.053の範囲内の数値であり、Dは無機繊維の直径(単位 $\mu$ m)である。)を満足する無機繊維が得られる。

次いで、この無機繊維の連続繊維を切断したチョップ状短繊維、或いは連続繊維を一方向に引き揃えたシート状物又は織物の少なくとも1種類の形状を含む積層物(B)を製造する。

#### 【0014】

図1に、上記積層物(B)から無機繊維結合型セラミックス(A)を製造する工程の一例の概略図を示す。

上記積層物(B)の織物1を、円筒形状に成形加工したカーボンコア2の周囲に巻いて予備成形体3を作製する。この予備成形体3を、カーボンダイス4にセットした後、予備成形体3をカーボン粉末5で覆って、ホットプレス処理することにより、円筒形状の無機繊維結合型セラミックス製パイプが製造できる。

#### 【0015】

次に請求項2の繊維結合型セラミックスの製造方法について説明する。

無機繊維結合型セラミックス(C)を構成する繊維材は、主としてSiCの焼結構造からなる無機繊維であって、0.01~1重量%のO、及び2A族、3A族及び3B族の金属原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を含有し、最密充填に極めて近い構造に結合している。

SiCの焼結構造からなる無機繊維は、主として $\beta$ -SiCの多結晶焼結構造からなり、あるいはさらに、 $\beta$ -SiC及びCの結晶質微粒子からなる。Cの微結晶及び／又は極微量のOを含有する、 $\beta$ -SiC結晶粒子同士が粒界第2相を介することなく焼結した領域ではSiC結晶間の強固な結合が得られる。仮に被接合体中で破壊が起こる場合は、少なくとも30%以上の領域でSiCの結晶粒内で進行する。場合によっては、SiC結晶間の粒界破壊領域と粒内破壊領域が混在する。

#### 【0016】

前記繊維材は、2A族、3A族及び3B族の金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属原子を含有する。繊維材を構成する元素の割合は、通常、Si：55～70重量%、C：30～45重量%、O：0.01～1重量%、M（2A族、3A族及び3B族の金属元素）：0.05～4.0重量%、好ましくは、0.1～2.0重量%である。2A族、3A族及び3B族の金属元素の中では、特にBe、Mg、Y、Ce、B、Alが好ましく、これらはいずれもSiCの焼結助剤として知られているもので、また有機ケイ素ポリマーのSi-H結合と反応し得るキレート化合物やアルキシド化合物が存在するものである。この金属の割合が過度に少ないと繊維材の十分な結晶性が得られず、その割合が過度に高くなると、粒界破壊が多くなり力学的特性の低下を招くことになる。

#### 【0017】

上記無機繊維結合型セラミックス（C）の繊維材同士の境界には非晶質及び結晶質の炭素が、1～100nmの範囲、好ましくは10～50nmの厚さで境界層が形成されており、上記に示した構造を反映して、破壊靱性に優れ、かつ緻密であり、1600℃においてもほぼ室温強度を維持している。

#### 【0018】

上記無機繊維結合セラミックス（C）は、  
（D）（a）ケイ素原子に対する炭素原子の割合がモル比で1.5以上であるポリシラン或いはその加熱反応物に、2A族、3A族及び3B族の金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素含有有機ケイ素重合体を調製する第1工程、（b）金属元素含有有機ケイ素重合体を溶融紡糸して紡糸繊維を得る第2工程、（c）紡糸繊維を酸素含有雰囲気中50～170℃で加熱して不融化繊維を調製する第3工程によって得られる不融化繊維の積層物、又は、（d）前記不融化繊維を不活性ガス中で無

機化する第4行程によって得られる無機化繊維の積層物を、  
所定形状に成形加工したカーボンコアの周囲に配置した予備成形体を作製し、  
カーボンダイスにセットした後、その予備成形体をカーボン粉末で覆って、真空、  
不活性ガス、還元ガス及び炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種か  
らなる雰囲気中で、1700～2200℃の範囲の温度で100～1000kg/cm<sup>2</sup>の加圧下でホ  
ットプレス処理することによって、予備成形体に擬似等方的な圧力を負荷するこ  
とにより製造できる。

#### 【0019】

積層物（D）は以下の手順で製造される。

まず、ケイ素原子に対する炭素原子の割合がモル比で1.5以上であるポリシラン又はその加熱反応物に、2A族、3A族及び3B族の金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素含有有機ケイ素重合体を調製する第1工程、金属元素含有有機ケイ素重合体を溶融紡糸して紡糸繊維を得る第2工程、紡糸繊維を酸素含有雰囲気中50～170℃で加熱して不融化繊維を調製する第3工程、不融化繊維を不活性ガス中で無機化する第4工程からなる。

#### 【0020】

##### 第1工程

第1工程では、前駆重合体である金属含有有機ケイ素重合体を調整する。

ポリシランは、例えば「有機ケイ素化合物の化学」化学同人(1972年)に記載の方法に従い、1種類以上のジクロロシランを、ナトリウムを用いた脱塩素反応させることにより得られる、鎖状又は環状の重合体であり、その数平均分子量は通常300～1000である。本発明におけるポリシランは、ケイ素の側鎖として、水素原子、低級アルキル基、フェニル基又はシリル基を有することができるが、何れの場合も、ケイ素原子に対する炭素原子の割合がモル比で1.5以上であることが必要である。この条件を満足しないと、繊維中の炭素の全てが不融化の際に導入された酸素と共に、焼結に至るまでの昇温過程で炭酸ガスとして脱離し、繊維間の境界炭素層が形成されないのが好ましくない。

#### 【0021】

本発明におけるポリシランは、上記の鎖状又は環状のポリシランを加熱して得

られる、ポリシラン結合単位に加えて一部にカルボシラン結合を含む有機ケイ素重合体を包含する。このような有機ケイ素合体はそれ自体公知の方法で調製することができる。調製法の例としては、鎖状又は環状のポリシランを400～700℃の比較的高い温度で加熱反応する方法、このポリシランにフェニル基含有ポリボロシロキサンを加えて250～500℃の比較的低い温度で加熱反応する方法を挙げることができる。こうして得られる有機ケイ素重合体の数平均分子量は通常1000～5000である。

#### 【0022】

フェニル含有ポリボロシロキサンは、特開昭53-42300号公報及び同53-50299号公報に記載の方法に従って調製することができる。例えば、フェニル含有ポリボロシロキサンは、ホウ酸と1種類以上のジオルガノクロロシランとの脱塩酸縮合反応によって調製することができ、その数平均分子量は通常500～10000である。フェニル基含有ポリボロシロキサンの添加量は、ポリシラン100重量部に対して通常15重量部以下である。

#### 【0023】

ポリシランに対して、2A族、3A族及び3B族の金属元素を含有する化合物の所定量を添加し、不活性ガス中、通常250～350℃の範囲の温度で1～10時間反応することにより、原料である金属元素含有有機ケイ素重合体を調製することができる。上記金属元素は、最終的に得られる焼結SiC繊維結合体中の金属元素の含有割合が0.05～4.0重量%になる割合で使用され、具体的割合は本発明の教示に従って当業者が適宜に決定することができる。

また、上記の金属元素含有有機ケイ素重合体は、ポリシランのケイ素原子の少なくとも一部が、金属原子と酸素原子を介してあるいは介さずに結合された構造を有する、橋かけ重合体である。

#### 【0024】

第1工程で添加される2A族、3A族及び3B族の金属元素を含有する化合物としては、前記金属元素のアルコキシド、アセチルアセトキシド化合物、カルボニル化合物、シクロペンタジエニル化合物等を用いることができ、例えば、ベリリウムアセチルアセトナート、マグネシウムアセチルアセトナート、イットリウムアセ

チルアセトナート、セリウムアセチルアセトナート、ほう酸ブトキシド、アルミニウムアセチルアセトナート等を挙げることができる。

これらはいずれも、ポリシラン或いはその加熱反応物との反応時に生成する有機ケイ素ポリマー中のSi-H結合と反応して、それぞれの金属元素がSiと直接あるいは他の元素を介して結合した構造を生成し得るものである。

#### 【0025】

##### 第2工程

第2工程においては、金属元素含有有機ケイ素重合体の紡糸繊維を得る。

前駆重合体である金属元素含有有機ケイ素重合体を熔融紡糸及び乾式紡糸のようなそれ自体公知の方法によって紡糸し、紡糸繊維を得ることができる。

#### 【0026】

##### 第3工程

第3工程においては、紡糸繊維を酸素含有雰囲気中50～170℃で加熱して不融化繊維を調製する。

不融化の目的は、紡糸繊維を構成するポリマー間に酸素原子による橋かけ点を形成させて、後続の無機化工程において不融化繊維が熔融せず、かつ隣接する繊維同士が融着しないようにすることである。

酸素含有雰囲気を構成するガスとしては、不融化時間は不融化温度に依存するが、通常、数分から30時間である。

不融化繊維中の酸素の含有量は8～16重量%になるようにコントロールすることが望ましい。この酸素の大部分は、次工程の無機化後も繊維中に残存し、最終の焼結に至るまでの昇温過程において、無機繊維中の余剰炭素をCOガスとして脱離させる重要な働きをする。

尚、酸素含有量が8重量%より少ない場合は、無機繊維中の余剰炭素が必要以上に残存し、昇温過程においてSiC結晶の回りに偏析して安定化するため $\beta$ -SiC結晶同士が粒界第2相を介することなく焼結することを阻害し、また、16重量%よりも多い時は、無機繊維中の余剰炭素が完全に脱離して繊維間の境界炭素層が生成しない。これらは、いずれも得られる材料の力学的特性に悪影響を及ぼす。

#### 【0027】

前記不融化繊維は、さらに不活性雰囲気中で予備加熱することが好ましい。

不活性雰囲気を構成するガスとしては、窒素、アルゴンなどを例示することができる。加熱温度は通常150～800℃であり、加熱時間は数分しかないし20時間である。不融化繊維を不活性雰囲気中で予備加熱することによって、繊維への酸素の取り込みを防止しつつ、繊維を構成するポリマーの橋かけ反応をより進行させ、前駆体重合体からの不融化繊維の優れた伸びを維持しつつ、強度をより向上させることができる、これにより、次工程の無機化を作業性よく安定に行うことができる。

#### 【0028】

##### 第4工程

第4工程においては、不融化繊維を、連続式又は回分式で、アルゴンのような不活性ガス雰囲気中、1000～1700℃の範囲内の温度で加熱処理して、無機化する。

#### 【0029】

次いで、上記の手順で製造された不融化繊維又は無機化繊維の織物、繊維を一方方向に配向したシート、繊維束、又は連続繊維を切断したチョップ状短繊維の少なくとも1種類の形状を含む積層物（D）を作製する。

この積層物（D）を所定形状に成形加工したカーボンコアの周囲に配置した予備成形体を作製し、カーボンダイスにセットした後、その予備成形体をカーボン粉末で覆って、真空、不活性ガス、還元ガス及び炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる雰囲気中で、1700～2200℃の範囲の温度で100～1000 kg/cm<sup>2</sup>の加圧下でホットプレス処理することによって、予備成形体に擬似等方的な圧力を負荷することにより無機繊維結合セラミックスを製造することが出来る。

#### 【0030】

##### 【実施例】

以下に本発明を更に詳しく説明するために実施例を示す。

#### 【0031】

##### 実施例1



繊維径 $10\mu\text{m}$ のチラノ繊維(登録商標：宇部興産株式会社製)を $950^{\circ}\text{C}$ の空气中で15時間加熱処理し表面層と内面層からなる無機質繊維を作製した。繊維表面には $a=0.030$ に相当する平均約 $300\text{nm}$ の均一な表面層が形成されていた。次に、この無機質繊維の縐子織物シートを外径 $30\text{mm}$ 、長さ $100\text{mm}$ のカーボンコアの周囲に配置した予備成型体を作製し、カーボンダイスにセットした。そして、予備成型体を覆うようにカーボン粉末を上部から入れて上部パンチをセットした後、アルゴン雰囲気下、温度 $1800^{\circ}\text{C}$ 、 $500\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力でホットプレス処理し、カーボン粉末に圧力が伝わることによって、予備成型体に疑似等方的な圧力を負荷させて無機繊維結合セラミックス製パイプ形状の部材を得た。得られた無機繊維結合型セラミックス部材は非常に緻密であり、バルク材から機械加工して作製した無機繊維結合型セラミックス部材と同様な構造であった。図2にこの部材の断面組織写真を示す。

## 【0032】

### 実施例2

まず、ナトリウム $400\text{g}$ を含有する無水キシレンに、窒素ガス気流下にキシレンを加熱環流させながら、ジメチルジクロロシラン $1\text{L}$ を滴下し、引き続き10時間加熱環流し沈殿物を生成させた。この沈殿物をろ過し、メタノール、次いで水で洗浄して、白色のポリジメチルシラン $420\text{g}$ を得た。

次に、ジフェニルジクロロシラン $750\text{g}$ 、及びホウ酸 $124\text{g}$ を窒素ガス雰囲気下に $n$ -ブチルエーテル中、 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ で加熱し、生成した白色樹脂状物をさらに真空中 $400^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱処理することによって、フェニル基含有ポリボロシキサン $530\text{g}$ を得た。

前述で得られたポリジメチルシラン $100$ 部にこのフェニル基含有ポリボロシキサン $4$ 部を添加し、窒素ガス雰囲気中、 $350^{\circ}\text{C}$ で5時間熱縮合して、高分子量の有機ケイ素重合体を得た。この有機ケイ素重合体 $100$ 部を溶解したキシレン溶液にアルミニウム-トリ-(sec-ブトキシド)を $7$ 部加え、窒素ガス気流下、 $310^{\circ}\text{C}$ で架橋反応させることによって、ポリアルミノカルボシランを合成した。これを $245^{\circ}\text{C}$ で熔融紡糸し、空气中 $140^{\circ}\text{C}$ で5時間加熱処理した後、更に窒素中 $300^{\circ}\text{C}$ で10時間加熱して不融化繊維を得た。この不融化繊維を窒素中 $1500^{\circ}\text{C}$ で連続焼成し、炭

化ケイ素系連続無機繊維を合成した。次に、この無機繊維の縐子織物シートを外径50mm、長さ40mmのカーボンコアの周囲に配置した予備成型体を作製し、カーボンダイスにセットした。そして、予備成型体を覆うようにカーボン粉末を上部から入れて上部パンチをセットした後、アルゴン雰囲気下、圧力500kg/cm<sup>2</sup>、温度1850℃でホットプレス処理し、カーボン粉末に圧力が伝わることによって、予備成型体に疑似等方的な圧力を負荷させて無機繊維結合セラミックス製パイプ形状の部材を得た。得られた無機繊維結合型セラミックス部材は非常に緻密であり、バルク材から機械加工して作製した無機繊維結合型セラミックス部材と同様な構造であった。図3にこの部材の断面組織写真を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明による無機繊維型結合型セラミックスの製造工程の概略図である。

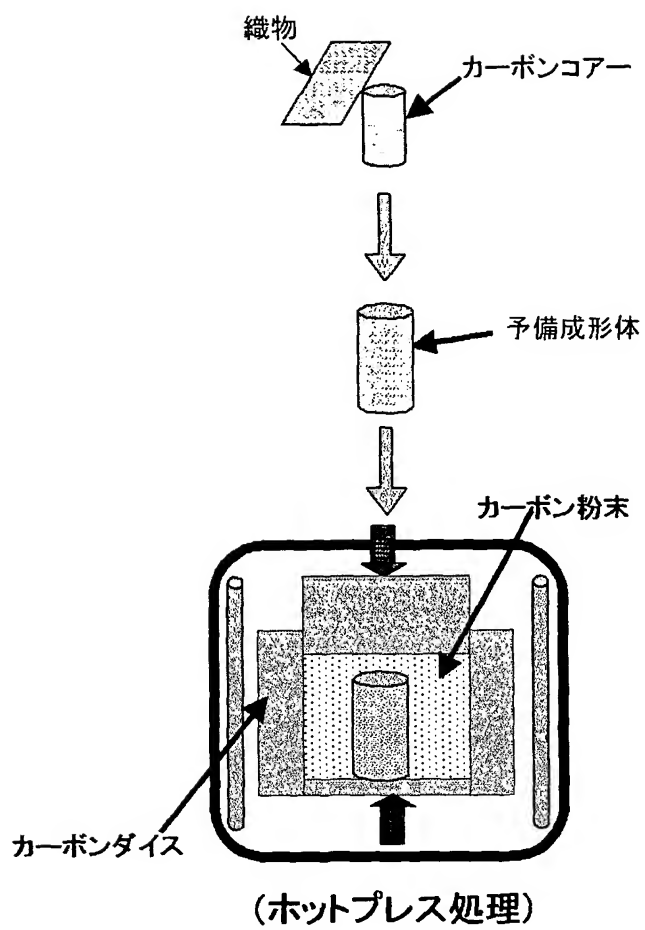
【図2】図2は、本発明の実施例1で得られた無機繊維結合型セラミックスの断面組織を示す図面に代える走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】図3は、本発明の実施例2で得られた無機繊維結合型セラミックスの断面組織を示す図面に代える走査型電子顕微鏡写真である。

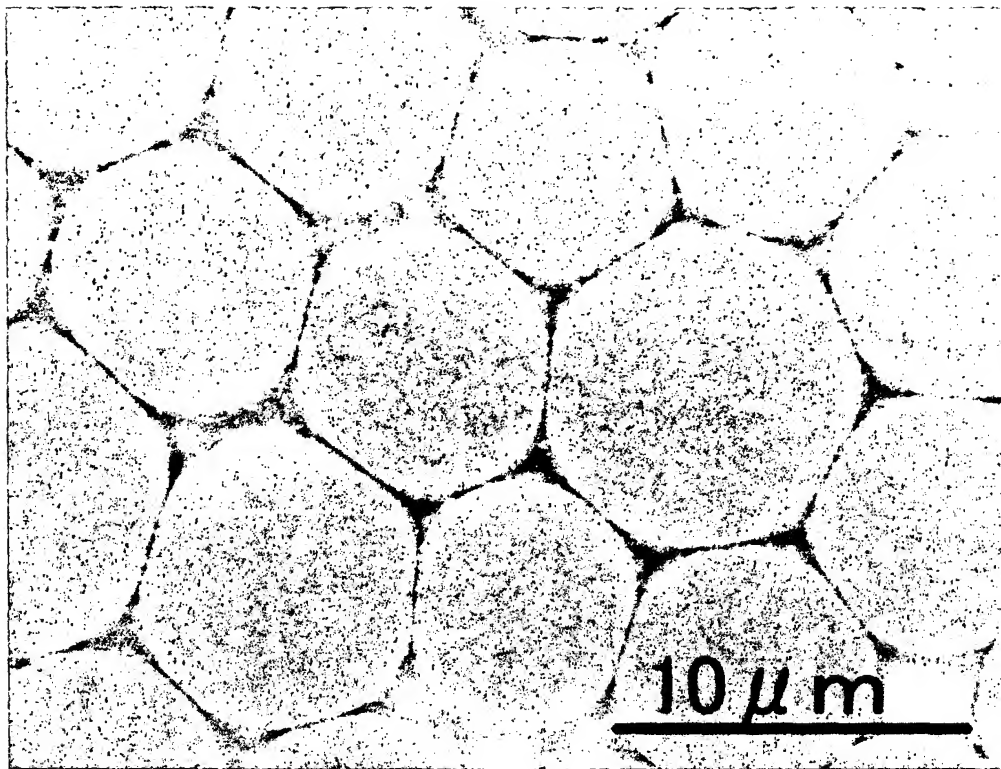
【書類名】

図面

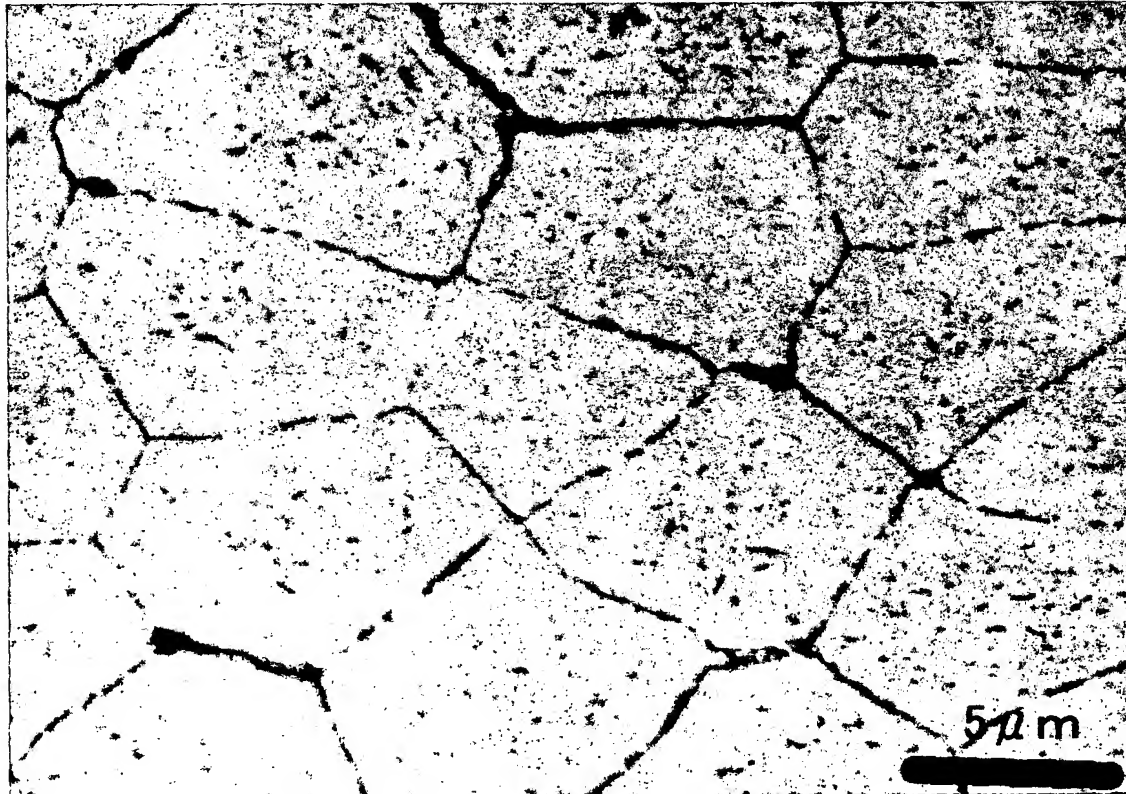
【図 1】



【図2】



【図3】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 耐熱性及び平滑性に優れ、高い破壊靱性を有した高耐熱性無機繊維結合型セラミックスを部材形状に近い形で一次成型する方法を提供する。

【解決手段】 (B) 内面層が、Si、M、C及びOからなる非晶質物質、又は $\beta$ -SiC、MC及びCの結晶質超微粒子と、SiO<sub>2</sub>及びMO<sub>2</sub>の非晶質物質との集合体で構成され、表面層が、Si及びOからなる非晶質物質、結晶質のSiO<sub>2</sub>、MO<sub>2</sub>からなる結晶質物質で構成される無機繊維の積層物、又は、(D) 特定の金属原子を含有する無機繊維の積層物を、所定形状のカーボンコアの周囲に配置した予備成形体を、カーボンダイスにセットし、カーボン粉末で覆ってホットプレス処理することによって、予備成形体に擬似等方的な圧力を負荷することを特徴とする。

【選択図】 図1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 3 2 6 8 9
受付番号	5 0 2 0 1 1 8 9 9 1 1
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 8 月 1 2 日

### < 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 8月 9日

次頁無

出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 4 3 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 0 2 0 6 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 山口県宇部市西本町 1 丁目 1 2 番 3 2 号  
氏 名 宇部興産株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 1 年 1 月 4 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6  
氏 名 宇部興産株式会社